

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-154680

⑤ Int. Cl.⁴C 07 D 309/32
A 01 N 43/16

識別記号

庁内整理番号

6971-4C
B-7215-4H

④ 公開 昭和63年(1988)6月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド誘導体及び植物
成長抑制剤

② 特 願 昭61-300104

② 出 願 昭61(1986)12月18日

⑦ 発 明 者 八 木 原 照 兵庫県姫路市の形町の形1177番地の5
 ⑦ 発 明 者 後 藤 幸 久 兵庫県姫路市網干区興浜1903の3番地
 ⑦ 発 明 者 正 本 和 久 兵庫県姫路市余部区上余部500番地
 ⑦ 発 明 者 森 島 靖 雄 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号
 ⑦ 発 明 者 長 部 広 和 兵庫県姫路市網干区新在家940番地
 ① 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
 会社

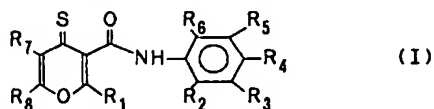
明 細 書

1. 発明の名称

4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサ
ミド誘導体及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



[式中、 R_1 と R_8 は同一又は異って水素原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アラルキル基、5もしくは6員の異項環基； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ

基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基； R_7 水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は R_7 と R_8 は一緒に $-(CH_2)_n-$ (n は3もしくは4) をそれぞれ意味する。] で表わされる4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド誘導体。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の化合物を少なくとも1つ含有する植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド化合物に属する新規化合物に関するものである。この発明の化合物は、植物成長抑制作用を有する。

(従来技術)

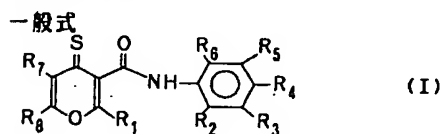
従来、4-チオキソ-4H-ピランに属する化合物は文献でも知られている。ジオジオ、トラベソ (Gioglio Traverso) らはエチル2,6-ジメチ

特許
訂正

ル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキシレートと五硫化リンとの反応により、エチル-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキシレートを得ている。アン. シム. (ローム) (ann. chim. (Rome) 45 695-705) この文献では4-チオキソ-4H-ピランのチオカルボニル基の性質について述べられている。その他、4-チオキソ-4H-ピラン骨格を有する化合物は知られているが、一般式(I)で示されている4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド化合物は知られていない。

(発明の構成)

本発明は、下記的一般式(I)で示されている化合物を提供するものである。



[式中、 R_1 と R_8 は同一又は異って水素原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低

- 3 -

級アルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシのような低級アルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニルのような低級アルコキシカルボニル基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオのような低級アルキルチオ基が挙げられる。また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル、アリル、イソプロベニル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル、2-ペンテニル、1,4-ペンタジエニル、1-ヘキセニル、エチニル、2-プロピニルなどが含まれる。シクロアルキル基には、シクロプロピル、シクロペンチル又はシクロヘキシニル基などが含まれる。ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチル、クロルメチル基などが含まれる。低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル基などが含まれる。アラルキル基には、ベンジル、3-フェニルプロピル、4-フェ

- 5 -

級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アラルキル基、5もしくは6員の異項環基； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基； R_7 水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は R_7 と R_8 は一緒に $-(CH_2)_n-$ (n は3もしくは4)をそれぞれ意味する。]

この発明で、低級アルキル基、低級アルコキシ基などで用いた用語「低級」とは、 $C_1 \sim C_5$ の炭素原子を含有する基を意味する。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチルのような低

- 4 -

ニルブチル基などが含まれる。アリールオキシ基には、フェニルオキシ、ナフチルオキシ基などが含まれる。5もしくは6員の異項環基には、窒素原子、硫黄原子から選択されたヘテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員の異項環基が含まれる。たとえば、フリル、テトラヒドロフリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリルなどの5員環の基；ピリジル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル等の6員環の基が挙げられる。これらの基は、メチルな又はエチルのようなアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基で置換されてもよい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成をした場合の例としては、ベンゾチアゾリル、キナゾリニル、キノキサリニル基などが挙げられる。

本発明化合物が持つ植物生長調節作用は、水田、畑地、果実園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地用の除草剤として有用な性質である。本発

- 6 -

明化合物を上記除草剤として使用する場合は、そのまま使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。

これらの製剤には本発明化合物を水和剤で、10～50%（いずれも重量%を示す。）を含有することが好ましい。

製剤に使用される固体担体には、カオリン、ベントナイト、クレイ類、タルク、珪藻土、ジークライト、ゼオライト、パイロフィライト、合成含酸化珪素、炭酸カルシウム等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール類、アセトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水などがある。

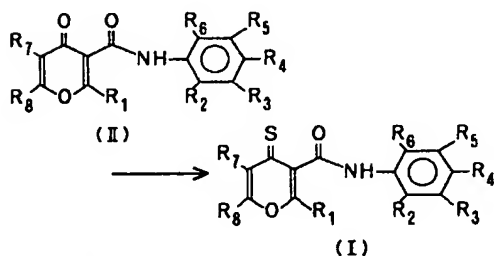
分散、乳化などのために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、

ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアールスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステルなどのアニオン界面活性剤等がある。

製剤用補助剤にはリグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）等がある。

また、本発明化合物は必要に応じて他の殺虫剤殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することもできる。

本発明の一般式（I）に示される化合物は次の方法で合成することができる。



（一般式（II）で示される R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は一般式（I）の定義と同じ）

一般式（II）で表される化合物を不活性溶媒中、五硫化リン、2，4-ビス〔4-メトキシフェニル〕-1，3-ジチア-2，4-ジフوسفエタン-2，4-ジスルフィドなどの硫化剤とを反応させることにより得ることができる。

次に本発明を実施例によって説明する。

なお実施例を示した化合物のほか、この発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては、次のものが挙げられる。

N-（4-プロモ-2，6-ジエチルフェニル）-2-ブチル-5，6-ジメチル-4-チオキソ

-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-（4-プロモ-2，6-ジエチルフェニル）-5，6-ジメチル-2-プロピル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、5-エチル-N-（4-プロモ-2，6-ジエチルフェニル）-2-ブチル-6-メチル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、6-エチル-N-（4-プロモ-2，6-ジエチルフェニル）-2-ブチル-5-メチル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、5-エチル-N-（4-プロモ-2，6-ジエチルフェニル）-6-メチル-2-プロピル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、6-エチル-N-（4-プロモ-2，6-ジエチルフェニル）-5-メチル-2-プロピル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-（2，6-ジエチル-4-メトキシフェニル）-2-ブチル-5，6-ジメチル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-（2，6-ジエチル-4-メトキシフェニル）

—5, 6—ジメチル—4—チオキソ—2—プロピル—4H—ピラン—3—カルボキサミド、
N—(4—ブロモ—2, 6—ジエチルフェニル)—
—6—メチル—2, 5—ジプロピル—4—チオキ
ソ—4H—ピラン—3—カルボキサミド、
N—(2, 4, 6—トリエチルフェニル)—5,
6—ジメチル—4—チオキソ—2—プロピル—4
H—ピラン—3—ビリジンカルボキサミド。

実施例 1

2—ブチル—N—(2, 6—ジエチルフェニル)—
—6—メチル—4—チオキソ—4H—ピラン—3—
カルボキサミドの合成。

2—ブチル—N—(2, 6—ジエチルフェニル)—
—6—メチル—4—チオキソ—4H—ピラン—3—カル
ボキサミド 0.68g (2mmol)、ラウエッソ
ン(Lawesson)試薬 480mg (1.2mmol) とトル
エン(10ml)の混液を3時間還流した。トル
エンを減圧留去し、得られた残渣をカラムクロマ
トグラフィーに付して精製し、得られた残渣をイ
ソプロピルエーテルと酢酸エチルの混合液で再結

晶して題記化合物を0.45gを得た。

実施例 2

2—トリフルオロメチルフェニル—6—メチル
—N—フェニル—4—チオキソ—4H—ピラン—
3—カルボキサミドの合成。

2—トリフルオロメチルフェニル—6—メチル
—4—チオキソ—N—フェニル—4H—ピラン—3—
カルボキサミド 0.75g (2mmol) を使用し
実施例 1 と同様にして題記化合物を0.15g を
得た。

実施例 3

N—(2, 6—ジエチルフェニル)—5, 6—
ジメチル—2—n—プロピル—4—チオキソ—4
H—ピラン—3—カルボキサミドの合成。

N—(2, 6—ジエチルフェニル)—5, 6—
ジメチル—4—チオキソ—2—プロピル—4H—ピ
ラン—3—カルボキサミド 0.84g (2mmol)
を使用し実施例 1 と同様にして題記化合物を0.
19g を得た。

次に掲げる表 1 及び表 2 は、本発明に係る化合

— 11 —

物の物性等をまとめたものである。

なお、表 2 中の“性能評価”とは次のとおりで
ある。タルク 50 重量部、ベントナイト 25 重量
部、ソルボール—9047 (東邦化学製) 2 重量
部、ソルボール—5039 (同前) 3 重量部を
混合しキャリアーを調整した。テスト化合物 50
重量部と前記キャリアー 200 重量部とを混合し、
20% 水和剤を作った。この水和剤を純粋に分散
させ所定濃度の水和剤分散液を得た。別にイネ、
タイヌビエ、二十日ダイコン種子を催芽させたシ
ャーレを用意し、上記水和剤分散液を添加し、2
5℃の照明付き定温庫で、7日間育苗して成長程
度を観察した。

結果の表示法は、1=無影響、2=25%成長
抑制、3=50%成長抑制、4=75%成長抑制、
5=完全枯死とする。

表 1

実施例	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	融点 (°C)	分子式
1	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	150.3-151	C ₂₁ H ₂₇ NO ₂ S
2	3-トリフルオロ メチルフェニル	H	H	H	H	H	H	CH ₃	206-207	C ₂₀ H ₁₄ F ₃ NO ₂ S
3	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	Br	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	192-194	C ₂₁ H ₂₆ BrNO ₂ S

— 13 —

— 14 —

表2

実施例	IR		N M R		性 能 評 価		
	ν(cm ⁻¹)	測定法	化学シフト δ値	溶媒	(nm)	植 物 種	
						イネ	タイヌビエ ダイコン
1	1645	KBr	0.90(t, 3H), 1.17(6H, t), 1.30-1.90(4H, m), 2.23(s, 3H), 2.72(q, 4H), 2.90(t, 2H), 7.23(s, 4H), 9.17(br, 1H).	CDCl ₃	20 100	1 4	4 5
2	1643 1660	"	2.37(s, 3H), 6.95-8.15(m, 10H), 10.13(br, 1H)	CDCl ₃ + DMSO-d ₆	20 100		
3	1640	"	1.00(t, 3H), 1.20(t, 6H), 1.60(2H, six), 2.30(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.75(q, 4H), 2.87(t, 2H), 7.29(s, 3H), 8.97(br, 1H)	CDCl ₃	20 100	4 4	5 5
							3 3

- 15 -

THIS PAGE BLANK (USPTO)